

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-261768
 (43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
 B29C 41/26
 C08G 73/14
 C08J 5/18
 C08K 3/04
 G03G 15/00
 G03G 15/16
 // B29K 7:00
 B29K 79:00
 B29L 23:00

(21)Application number : 2002-067022

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.2002

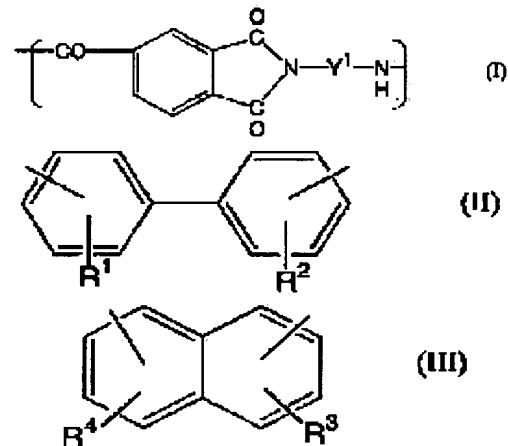
(72)Inventor : OKAWARA TOSHIICHI
 YOTSUYA SEIICHI

(54) SEMICONDUCTIVE TUBULAR POLYAMIDE-IMIDE FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductive polyamide-imide tubular film so improved that defects of physical characteristics (dimensional stability and flexing resistance), which are basic characteristics of the film, are eliminated and a polyamide-imide forming stock solution containing electrically-conductive carbon black has excellent storage stability (so that aged deterioration caused by separation after mixing and dispersion of the solution is prevented), and to provide a method for producing the film.

SOLUTION: This semiconductive polyamide-imide tubular film is formed out of a polyamide-imide having repeating units expressed by the formula (I) [Y1 is expressed by the formula (II) (R1 and R2 are each H or a monovalent organic group) or the formula (III) (R3 and R4 are each H or a monovalent organic group), wherein the film contains the electrically-conductive carbon black.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.C1.⁷

識別記号

F I

マークコード (参考)

C08L 79/08

C08L 79/08

C 2H171

B29C 41/26

B29C 41/26

2H200

C08G 73/14

C08G 73/14

4F071

C08J 5/18

C08J 5/18

4F205

C08K 3/04

C08K 3/04

4J002

CFG

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-67022(P 2002-67022)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(22)出願日

平成14年3月12日(2002.3.12)

(72)発明者 大川原 敏一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 四家 聖一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

最終頁に続く

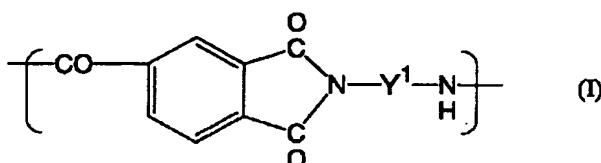
(54)【発明の名称】半導電性管状ポリアミドイミドフィルムとその製造方法

(57)【要約】

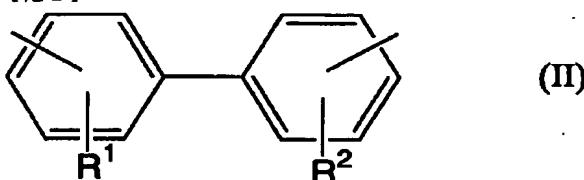
【課題】 該フィルムの基本である物性面の欠落(寸法安定性と耐屈曲性)及び導電性カーボンを含むポリアミドイミド成型原液の貯蔵安定性(特に混合分散後の分離経時変化を言う)に優れた半導電性管状ポリアミドイミドフィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 式(I)

【化1】

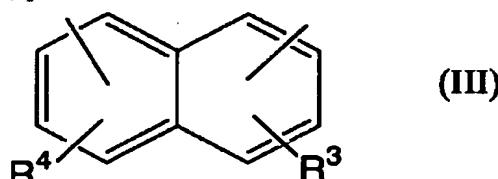
(式中、Y¹ は式 (II))

【化2】



又は式 (III)

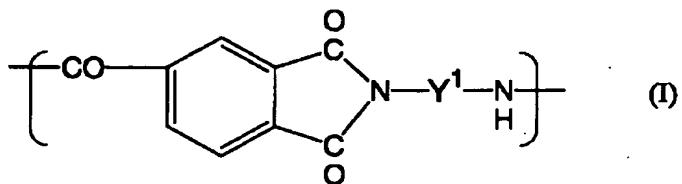
【化3】



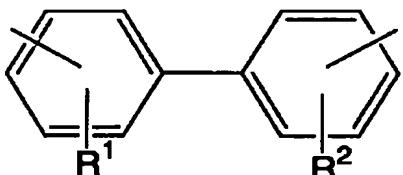
であり、R¹、R²、R³及びR⁴は各々独立に水素又は一価の有機基を表す)で示される繰り返し単位を有するポリアミドイミドに導電性カーボンブラックが含有されることを特徴とする半導電性管状ポリアミドイミドフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)

(式中、Y¹ は式 (II))

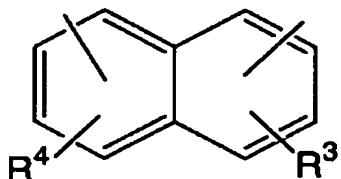
【化2】



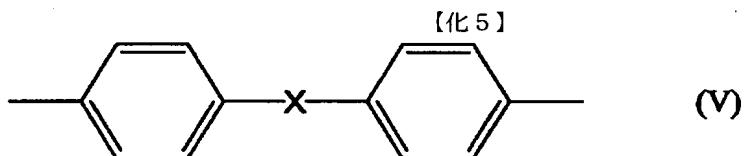
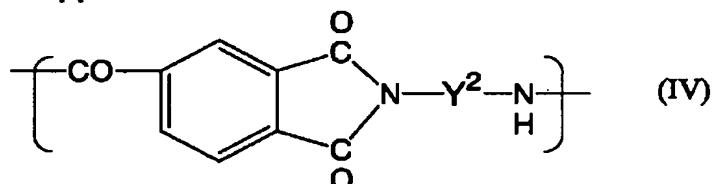
(II)

又は式 (III)

【化3】



(III)

(式中、Y² は式 (V))

【化5】

(V)

であり、Xはアルキレン基、カルボニル基、エーテル基又はスルホニル基を示す)で表される繰り返し単位を有するコポリアミドイミドである請求項1記載の半導電性管状ポリアミドイミドフィルム。

【請求項3】 式(I)の繰り返し単位と式(IV)の繰り返し単位の割合が、前者20～70%であり、後者80～30%である請求項2記載の半導電性管状ポリアミドイミドフィルム。

【請求項4】 寸法変化率0.2%以下、ストレスクラック300回以上を有する請求項1～3のいずれかに記載の半導電性管状ポリアミドイミドフィルム。

【請求項5】 体積抵抗率が 10^2 ～ 10^{14} Ω・cmのいずれかの範囲であって、かつその桁数でのバラツキが0.5桁以下である請求項1～4のいずれかに記載の半導電性管状ポリアミドイミドフィルム。

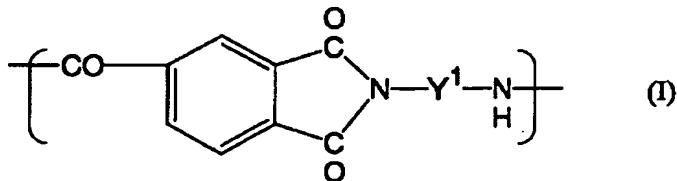
【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載されるポリアミドイミドに、導電性指標20～150の導電性カーボン5～20重量%を有機溶媒と共に混合分散してなるポリアミドイミド溶液を、回転する金属ドラム内に均一に流延しつつ、加熱乾燥することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載される半導電性管状ポリアミドイミドフィルムの製造方法。

【請求項7】 ポリアミドイミド溶液の粘度が、0.5～5.0 Pa・sである請求項6記載の半導電性管状ポリアミドイミドフィルムの製造方法。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載の半導電性管状ポリアミドイミドフィルムからなる画像形成装置用転写ベルト。

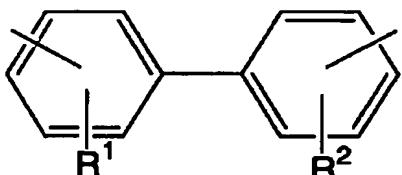
【請求項9】 式(I)

【化6】



(式中、Y¹ は式 (II))

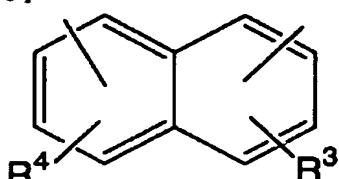
【化7】



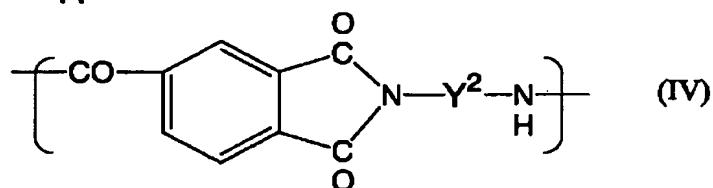
(II)

又は式 (III)

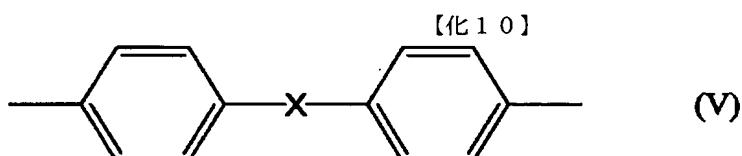
【化8】



(III)



(式中、Y² は式 (V))



【化10】

(V)

であり、Xはアルキレン基、カルボニル基、エーテル基又はスルホニル基を示す)で表される繰り返し単位を有するコポリアミドイミドである請求項9記載の画像形成装置の転写ベルト用材料。

【請求項11】式(I)の繰り返し単位と式(IV)の繰り返し単位の割合が、前者20~70%であり、後者80~30%である請求項10記載の画像形成装置の転写ベルト用材料。

【請求項12】トリメリット酸無水物と、全イソシアネート成分中、式(II)又は式(III)で示される残基を与えるイソシアネート20~70モル%及び式(V)で示される残基を与えるイソシアネート80~30モル%を含むイソシアネート成分とを反応させて得られるものである請求項10記載の画像形成装置の転写ベルト用材料。

【請求項13】数平均分子量が10,000~45,000である請求項9~12のいずれかに記載の転写ベルト用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

であり、R¹、R²、R³及びR⁴は各々独立に水素又は一価の有機基を表す)で示される繰り返し単位を有するポリアミドイミドを含有してなる画像形成装置の転写ベルト用材料。

【請求項10】ポリアミドイミドが、式(I)とともに式(IV)

【化9】

【発明の属する技術分野】本発明は、より安定した電気抵抗性と共に、特に寸法安定性及び耐屈曲性(ストレスクラック性)のより改善された半導電性管状ポリアミドイミドフィルムとその安定した製造方法並びにその材料に関する。該フィルムは、例えばカラー複写機等の画像形成装置の転写ベルト(中間転写又は紙搬送)として有効に使用される。

【0002】

【従来の技術】一般に半導電性管状ポリイミドフィルムについては、その安定した半導電性と共に、その優れた耐熱性、機械的特性(耐屈曲性、寸法安定性、ヤング率等)、耐薬品性等を有する事から、多数の特許出願もなされ良好知られているものである。そしてこれが例えばカラー複写機の転写ベルトとして有効なものであることも知られ、既に実用もされている。

【0003】一方、ポリアミドイミドはポリイミド系の樹脂として知られ、一般的なポリイミドに比べ製造が容易であり、基本物性は近似しており低コストである等の利点を有し、前記の半導電性管状ポリイミドフィルムの特許出願にも記載されているが、従来は転写ベルト等の

用途に用いる半導電性管状フィルムとして十分な特性を有するものがなく、残念な事に実用されていないのが実状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記両樹脂の実用上の差は、主として次の二点である。その一つは、該フィルムの基本である物性面の欠落である。それは、特に寸法安定性と耐屈曲性である。ここで寸法安定性については、例えばカラー複写機の転写ベルトのような機能部材として使用する場合に明白に現れる。つまり使用環境

(特に温度と湿度の変化)によって複写画像に乱れが発生し易い事である。この原因が主として該フィルム自身の伸縮によるが、電気抵抗に乱れが発生する事もあると考えられる。一方、耐屈曲性(折り曲げ反復使用に対する亀裂の発生具合)であるが、これはベルト回転の経

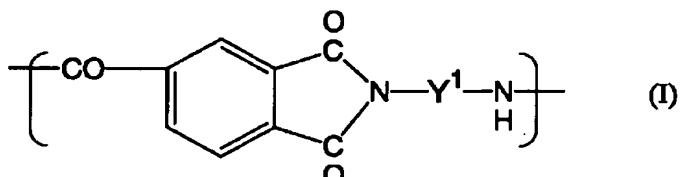
時と共に、(徐々にではあるが)特に両端面に微細なクラックが発生し易いことである。

【0005】その二つは、製造に関する事で、特に導電性カーボンを含むポリアミドイミド成型原液の貯蔵安定性(特に混合分散後の分離経時変化を言う)である。貯蔵安定性が悪いことは、調製後はそのまま長時間放置できなくなり、可能な限り早く成型に使用しなければならなくなる。これは特に量産的に製造する場合に大きな問題(生産管理面、装置面)となる。本発明は、主として10以上の二つの問題点を解決する為に鋭意検討した結果、見出されたものである。それは以下の手段により達成することができる。

【0006】

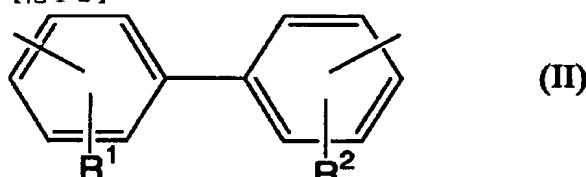
【課題を解決するための手段】本発明は、式(I)

【化11】



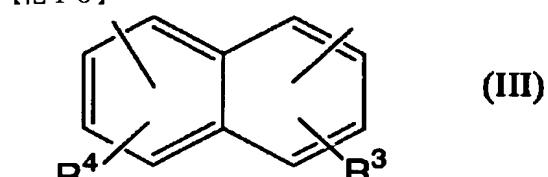
(式中、Y¹ は式 (II))

【化12】



又は式 (III)

【化13】



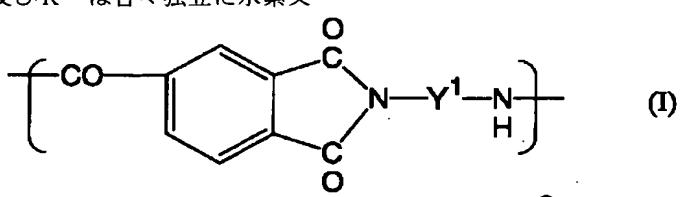
であり、R¹、R²、R³ 及びR⁴ は各々独立に水素又

は一価の有機基を表す)で示される繰り返し単位を有するポリアミドイミドに導電性カーボンブラックが含有されてなることを特徴とする半導電性管状ポリアミドイミドフィルムに関する。

【0007】また本発明は、ポリアミドイミドに、導電性指標20~150の導電性カーボン5~20重量%を有機溶媒と共に混合分散してなるポリアミドイミド溶液を、回転する金属ドラム内に均一に流延しつつ、加熱乾燥することを特徴とする半導電性管状ポリアミドイミド50フィルムの製造方法に関する。また本発明は、前記のいずれかに記載の半導電性管状ポリアミドイミドフィルムからなる画像形成装置用転写ベルトに関する。

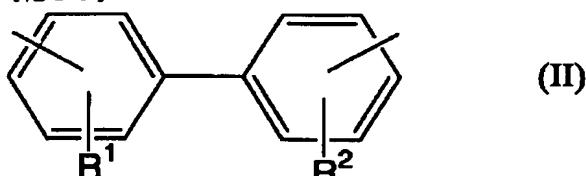
【0008】また本発明は式(I)

【化14】



(式中、Y¹ は式 (II))

【化15】



又は式 (III)

【化16】

【化14】

【化15】

【化16】

【化17】

【化18】

【化19】

【化20】

【化21】

【化22】

【化23】

【化24】

【化25】

【化26】

【化27】

【化28】

【化29】

【化30】

【化31】

【化32】

【化33】

【化34】

【化35】

【化36】

【化37】

【化38】

【化39】

【化40】

【化41】

【化42】

【化43】

【化44】

【化45】

【化46】

【化47】

【化48】

【化49】

【化50】

【化51】

【化52】

【化53】

【化54】

【化55】

【化56】

【化57】

【化58】

【化59】

【化60】

【化61】

【化62】

【化63】

【化64】

【化65】

【化66】

【化67】

【化68】

【化69】

【化70】

【化71】

【化72】

【化73】

【化74】

【化75】

【化76】

【化77】

【化78】

【化79】

【化80】

【化81】

【化82】

【化83】

【化84】

【化85】

【化86】

【化87】

【化88】

【化89】

【化90】

【化91】

【化92】

【化93】

【化94】

【化95】

【化96】

【化97】

【化98】

【化99】

【化100】

【化101】

【化102】

【化103】

【化104】

【化105】

【化106】

【化107】

【化108】

【化109】

【化110】

【化111】

【化112】

【化113】

【化114】

【化115】

【化116】

【化117】

【化118】

【化119】

【化120】

【化121】

【化122】

【化123】

【化124】

【化125】

【化126】

【化127】

【化128】

【化129】

【化130】

【化131】

【化132】

【化133】

【化134】

【化135】

【化136】

【化137】

【化138】

【化139】

【化140】

【化141】

【化142】

【化143】

【化144】

【化145】

【化146】

【化147】

【化148】

【化149】

【化150】

【化151】

【化152】

【化153】

【化154】

【化155】

【化156】

【化157】

【化158】

【化159】

【化160】

【化161】

【化162】

【化163】

【化164】

【化165】

【化166】

【化167】

【化168】

【化169】

【化170】

【化171】

【化172】

【化173】

【化174】

【化175】

【化176】

【化177】

【化178】

【化179】

【化180】

【化181】

【化182】

【化183】

【化184】

【化185】

【化186】

【化187】

【化188】

【化189】

【化190】

【化191】

【化192】

【化193】

【化194】

【化195】

【化196】

【化197】

【化198】

【化199】

【化200】

【化201】

【化202】

【化203】

【化204】

【化205】

【化206】

【化207】

【化208】

【化209】

【化210】

【化211】

【化212】

【化213】

【化214】

【化215】

【化216】

【化217】

【化218】

【化219】

【化220】

【化221】

【化222】

【化223】

【化224】

【化225】

【化226】

【化227】

【化228】

【化229】

【化230】

【化231】

【化232】

【化233】

【化234】

【化235】

【化236】

【化237】

【化238】

【化239】

【化240】

【化241】

【化242】

【化243】

【化244】

【化245】

【化246】

【化247】

【化248】

【化249】

【化250】

【化251】

【化252】

【化253】

【化254】

【化255】

【化256】

【化257】

【化258】

【化259】

【化260】

【化261】

【化262】

【化263】

【化264】

【化265】

【化266】

【化267】

【化268】

【化269】

【化270】

【化271】

【化272】

【化273】

【化274】

【化275】

【化276】

【化277】

【化278】

【化279】

【化280】

【化281】

【化282】

【化283】

【化284】

【化285】

【化286】

【化287】

【化288】

【化289】

【化290】

【化291】

【化292】

【化293】

【化294】

【化295】

【化296】

【化297】

【化298】

【化299】

【化300】

【化301】

【化302】

【化303】

【化304】

【化305】

【化306】

【化307】

【化308】

【化309】

【化310】

【化311】

【化312】

【化313】

【化314】

【化315】

【化316】

【化317】

【化318】

【化319】

【化320】

【化321】

【化322】

【化323】

【化324】

【化325】

【化326】

【化327】

【化328】

【化329】

【化330】

【化331】

【化332】

【化333】

【化334】

【化335】

【化336】

【化337】

【化338】

【化339】

【化340】

【化341】

【化342】

【化343】

【化344】

【化345】

【化346】

【化347】

【化348】

【化349】

【化350】

【化351】

【化352】

【化353】

【化354】

【化355】

【化356】

【化357】

【化358】

【化359】

【化360】

【化361】

【化362】

【化363】

【化364】

【化365】

【化366】

【化367】

【化368】

【化369】

【化370】

【化371】

【化372】

【化373】

【化374】

【化375】

【化376】

【化377】

【化378】

【化379】

【化380】

【化381】

【化382】

【化383】

【化384】

【化385】

【化386】

【化387】

【化388】

【化389】

【化390】

【化391】

【化392】

【化393】

【化394】

【化395】

【化396】

【化397】

【化398】

【化399】

【化400】

【化401】

【化402】

【化403】

【化404】

【化405】

【化406】

【化407】

【化408】

【化409】

【化410】

【化411】

【化412】

【化413】

【化414】

【化415】

【化416】

【化417】

【化418】

【化419】

【化420】

【化421】

【化422】

【化423】

【化424】

【化425】

【化426】

【化427】

【化428】

【化429】

【化430】

【化431】

【化432】

【化433】

【化434】

【化435】

【化436】

【化437】

【化438】

【化439】

【化440】

【化441】

【化442】

【化443】

【化444】

【化445】

【化446】

【化447】

【化448】

【化449】

【化450】

【化451】

【化452】

【化453】

【化454】

【化455】

【化456】

【化457】

【化458】

【化459】

【化460】

【化461】

【化462】

【化463】

【化464】

【化465】

【化466】

【化467】

【化468】

【化469】

【化470】

【化471】

【化472】

【化473】

【化474】

【化475】

【化476】

【化477】

【化478】

【化479】

【化480】

【化481】

【化482】

【化483】

【化484】

【化485】

【化486】

【化487】

【化488】

【化489】

【化490】

【化491】

【化492】

【化493】

【化494】

【化495】

【化496】

【化497】

【化498】

【化499】

【化500】

【化501】

【化502】

【化503】

【化504】

【化505】

【化506】

【化507】

【化508】

【化509】

【化510】

【化511】

【化512】

【化513】

【化514】

【化515】

【化516】

【化517】

【化518】

【化519】

【化520】

【化521】

【化522】

【化523】

【化524】

【化525】

【化526】

【化527】

【化528】

【化529】

【化530】

【化531】

【化532】

【化533】

【化534】

【化535】

【化536】

【化537】

【化538】

【化539】

【化540】

【化541】

【化542】

【化543】

【化544】

【化545】

【化546】

【化547】

【化548】

【化549】

【化550】

【化551】

【化552】

【化553】

【化554】

【化555】

【化556】

【化557】

【化558】

【化559】

【化560】

【化561】

【化562】

【化563】

【化564】

【化565】

【化566】

【化567】

【化568】

【化569】

【化570】

【化571】

【化572】

【化573】

【化574】

【化575】

【化576】

【化577】

【化578】

【化579】

【化580】

【化581】

【化582】

【化583】

【化584】

【化585】

【化586】

【化587】

【化588】

【化589】

【化590】

【化591】

【化592】

【化593】

【化594】

【化595】

【化596】

【化597】

【化598】

【化599】

【化600】

【化601】

【化602】

【化603】

【化604】

【化605】

【化606】

【化607】

【化608】

【化609】

【化610】

【化611】

【化612】

【化613】

【化614】

【化615】

【化616】

【化617】

【化618】

【化619】

【化620】

【化621】

【化622】

【化623】

【化624】

【化625】

【化626】

【化627】

【化628】

【化629】

【化630】

【化631】

【化632】

【化633】

【化634】

【化635】

【化636】

【化637】

【化638】

【化639】

【化640】

【化641】

【化642】

【化643】

【化644】

【化645】

【化646】

【化647】

【化648】

【化649】

【化650】

【化651】

【化652】

【化653】

【化654】

【化655】

【化656】

【化657】

【化658】

【化659】

【化660】

【化661】

【化662】

【化663】

【化664】

【化665】

【化666】

【化667】

【化668】

【化669】

【化670】

【化671】

【化672】

【化673】

【化674】

【化675】

【化676】

【化677】

【化678】

【化679】

【化680】

【化681】

【化682】

【化683】

【化684】

【化685】

【化686】

【化687】

【化688】

【化689】

【化690】

【化691】

【化692】

【化693】

【化694】

【化695】

【化696】

【化697】

【化698】

【化699】

【化700】

【化701】

【化702】

【化703】

【化704】

【化705】

【化706】

【化707】

【化708】

【化709】

【化710】

【化711】

【化712】

【化713】

【化714】

【化715】

【化716】

【化717】

【化718】

【化719】

【化720】

【化721】

【化722】

【化723】

【化724】

【化725】

【化726】

【化727】

【化728】

【化729】

【化730】

【化731】

【化732】

【化733】

【化734】

【化735】

【化736】

【化737】

【化738】

【化739】

【化740】

【化741】

【化742】

【化743】

【化744】

【化745】

【化746】

【化747】

【化748】

【化749】

【化750】

【化751】

【化752】

【化753】

【化754】

【化755】

【化756】

【化757】

【化758】

【化759】

【化760】

【化761】

【化762】

【化763】

【化764】

【化765】

【化766】

【化767】

【化768】

【化769】

【化770】

【化771】

【化772】

【化773】

【化774】

【化775】

【化776】

【化777】

【化778】

【化779】

【化780】

【化781】

【化782】

【化783】

【化784】

【化785】

【化786】

【化787】

【化788】

【化789】

【化790】

【化791】

【化792】

【化793】

【化794】

【化795】

【化796】

【化797】

【化798】

【化799】

【化800】

【化801】

【化802】

【化803】

【化804】

【化805】

【化806】

【化807】

【化808】

【化809】

【化810】

【化811】

【化812】

【化813】

【化814】

【化815】

【化816】

【化817】

【化818】

【化819】

【化820】

【化821】

【化822】

【化823】

【化824】

【化825】

【化826】

【化827】

【化828】

【化829】

【化830】

【化831】

【化832】

【化833】

【化834】

【化835】

【化836】

【化837】

【化838】

【化839】

【化840】

【化841】

【化842】

【化843】

【化844】

【化845】

【化846】

【化847】

【化848】

【化849】

【化850】

【化851】

【化852】

【化853】

【化854】

【化855】

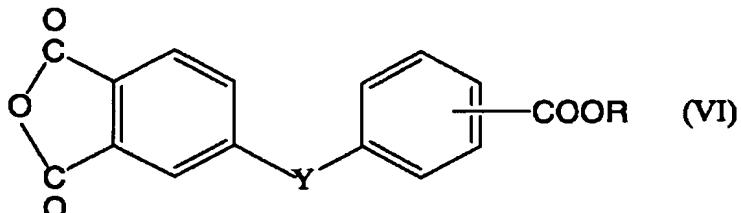
【化856】

【化857】

【化858】

【化859】</p

【課題を解決するための手段】まず、本発明の管状フィルムを形成するマトリックス樹脂としてのポリアミドイミド（以下PAI樹脂と呼ぶ）から説明する。本発明のPAI樹脂の製造には、一般に酸無水物基を有する3価のカルボン酸成分と、イソシアネート又はジアミンを使用することができる。本発明では、前記3価のカルボン酸成分として、屈曲性、貯蔵安定性およびコストの点で



（ただし、両式中Rは水素、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基を示し、Yは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は $-\text{O}-$ を示す。）

【0010】また、これらのほかに必要に応じて、テトラカルボン酸二無水物（ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ビリジンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス[4-（2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル）フェニル]プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-（2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル）フェニル]プロパン二無水物、1, 3-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ-[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等）、脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、スペリン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等）、芳香族ジカルボン酸（イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシジ安息香酸等）などを併用することができる。酸成分として、トリメリット酸無水物（前者）とその他の化合物（後者）を併用する場合、前者/後者が100/0～50/50（モル比）とすることが好ましい。

【0011】本発明におけるイソシアネート又はアミン 50

トリメリット酸無水物が好ましい。また、該トリメリット酸無水物と、その他のイソシアネート基又はアミノ基と反応する酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体を併用することができる。このような誘導体としては、例えば式（VI）で示す化合物を好ましいものとして使用することができる。

【化17】

としては、前記式（II）又は（III）で表される骨格を有するイソシアネート又はアミンを必須成分として用いる。これを必須成分とすることにより、寸法安定性及び屈曲性を飛躍的に向上させる効果を奏する。なお、式（II）及び（III）において、R¹、R²、R³及びR⁴で示される基のうち、一価の有機基としては、炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基などが挙げられるが、中でもアルキル基が好ましい。

【0012】本発明における式（II）で表される骨格を有するイソシアネートとしては、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ビフェニル-3, 3'-ジイソシアネート、ビフェニル-3, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジエチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等を使用することができる。また、ジアミンとしては、前記イソシアネートと同様の構造を有し、イソシアナト基の代わりにアミノ基が置換した化合物を使用することができる。

【0013】また、式（III）で表される骨格を有するジイソシアネートとしてはナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ナフタレン-2, 6-ジイソシアネート等が好ましいものとして使用することができる。また、ジアミンとしては、前記イソシアネートと同様の構造を有し、イソシアナト基の代わりにアミノ基が置換した化合物を使用することができる。なお、式（II）で示される骨格を有するイソシアネート又はジアミンの方が、屈曲性及び貯蔵安定性の点で式（III）で示される骨格を有するイソシアネート又はジアミンよりも好ましい。

【0014】本発明においては、前記式（II）又は（III）で示される骨格を有するイソシアネート又は

ジアミンと共に、前記式 (V) で表される骨格を有するイソシアネート又はジアミンを併用することが、寸法安定性、耐屈曲性更にはカーボンブラック粉体（以下CB粉体と略記することあり）の分散性及び貯蔵安定性の点で好ましい。式 (V) で示される骨格を有するイソシアネートとしては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-[2, 2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネートを使用することができる。これらは単独でも、組み合わせて使用することもできる。また、ジアミンとしては、前記イソシアネートと同様の構造を有し、イソシアナト基の代わりにアミノ基が置換した化合物を使用することができる。

【0015】また、さらに必要に応じてイソシアネートの一部としてキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、水添m-キシリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式イソシアネート及び3官能以上のポリイソシアネートを使用することもできる。また、アミンとしては、前記イソシアネートと同様の構造を有し、イソシアナト基の代わりにアミノ基が置換した化合物を使用することができる。またイソシアネートとしては、ブロック剤でイソシアナト基を安定化したものを使用してもよい。ブロック剤としてはアルコール、フェノール、オキシム等があるが、特に制限はない。

【0016】本発明におけるポリアミドイミドとしては、式 (I) の繰り返し単位（前者）と式 (IV) の繰り返し単位（後者）の割合（すなわち配合においては、式 (II) 又は (III) で示される骨格を有するイソシアネート又はアミン（前者）と、式 (V) で示される骨格を有するイソシアネート又はアミン（後者）の割合として）は、前者 20%～70%、後者 80%～30% であることが好ましく、前者 40%～65%、後者 60%～35% ことがより好ましく、前者 55%～65%、後者 45%～35% ことが特に好ましい（いずれもモル基準）。前者 20%未満では寸法安定性及び耐屈曲性が低下し、70%を超えると、耐屈曲性、CB粉体の分散性及び貯蔵安定性が低下する傾向がある。特に、前者 5%～65%、後者 45%～35% であると、寸法安定性、耐屈曲性、CB粉体の分散性及び貯蔵安定性がバランス良く優れる点で好ましい。

【0017】イソシアネート又はジアミンと、トリカルボン酸成分との配合割合は、該酸成分のカルボキシル基及び酸無水物基の総数に対するイソシアネート基又はアミノ基の総数比が、0.6～1.4 となるようになることが好ましく、0.7～1.3 となるようになることが

より好ましく、0.8～1.2 となるようになることが特に好ましい。0.6 未満又は 1.4 を超えると、樹脂の分子量を高くすることが困難となる傾向がある。

【0018】本発明に用いられるPAI樹脂は例えば次の製造法で得ることができる。イソシアネートを用いる場合、

(1) イソシアネート成分とトリカルボン酸成分とを一度に使用し、反応させてPAI樹脂を得る方法。

(2) イソシアネート成分の過剰量と酸成分を反応させて末端にイソシアネート基を有するアミドイミドオリゴマーを合成した後、トリカルボン酸成分を追加し反応させてPAI樹脂を得る方法。

(3) トリカルボン酸成分の過剰量とイソシアネート成分を反応させて末端にカルボン酸又は酸無水物基を有するアミドイミドオリゴマー合成した後、該酸成分とイソシアネート成分を追加し反応させてPAI樹脂を得る方法。

【0019】アミンを用いる場合も上記に示したイソシアネートを用いた場合と同様の製造法で得ることができるが、その他にアミンと、酸成分として三塩基酸無水物モノクロライドを低温で数時間反応させることにより得ることもできる。

【0020】このようにして得られたPAI樹脂の数平均分子量は 10,000～45,000 とすることが好ましい。数平均分子量が 10,000 未満であると、成膜性が悪くなり耐屈曲性が低下する傾向がある。45,000 を超えると、CB粉体の分散性、管状フィルムとしての成型性、厚み精度等において劣る傾向がある。なお、PAI樹脂の数平均分子量は、樹脂合成時にサンプリングして、ゲルパーキューションクロマトグラフ (GPC) により、標準ポリエチレンの検量線を用いて測定し、目的の数平均分子量になるまで合成を継続することにより上記範囲に管理される。

【0021】次に、前記PAI樹脂に半導電性を付与するための導電性CB粉体について説明する。一般に、樹脂に半導電性を付与する手段には種々あるが、本発明では、CB粉体が選ばれる。それは前記PAI樹脂に対して、分散性に優れ、より安定した貯蔵安定性（例えば3日以上の放置でも安定した分散状態を保つ）が得られ、付与される電気抵抗にもムラがない等の理由からである。

【0022】ここでCB粉体は、一般に知られているように、その製造原料（天然ガス、アセチレンガス、コールタール等）と製造条件（燃焼条件）とによって種々の物性（導電指標、ストラクチャー、N₂（吸着）比表面積、揮発分、pH値、DBP吸油量、嵩密度、粒径等）を有したものがある。実際の選択に際しては、その有する特性を見極めて、最適なものを選択すると良いが、例えば導電指標が高く、ストラクチャーのより発達したもの（一般にpH値は7に近く、揮発分の小さいものであ

る（例えばアセチレンブラックに見られる））では、より少量の添加量で、より低電気抵抗のものが得られる。しかしながら、電気抵抗にバラツキが出易い場合もある。従って、このような場合には、逆に導電指標高く、pH値低く、揮発分も多目のCB粉体を選ぶようにすることになる。このような場合もあるので、良く事前にチェックして選ぶのが最善と言える。

【0023】前記により付与される半導電性の領域は、体積抵抗率で言うならば、 $10^2 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

（表面抵抗率では $10^1 \sim 10^{13} \Omega/\square$ ）で、その桁数のバラツキも0.5程度以内にあり、極めて安定したものである。尚、具体的にどの様な抵抗率にするかは、使用目的により適宜設定される。例えば除電を主とするならば、より低抵抗率領域で設定するが、帶電を主とするならば、除電領域よりも高抵抗率領域で設定する。例えば画像形成装置の1つのカラー複写機において、中間転写ベルトであれば、体積抵抗率 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度、紙搬送兼転写ベルトであれば $10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と言ったところである。

【0024】そして、フィルム形状は単なるウェップではなく、管状、それも無端管状であるのが好ましい。管状にするのにも、ウェップフィルムを使ってその両端を接合して管状フィルムにすることもできるが、全く繋ぎ目のない無端管状であることがあらゆる点で優れている。本発明のPAI樹脂は、この無端管状フィルムを成型することにも極めて優れている。この無端管状フィルムの成型法は、後述する（無）遠心成型法が好ましい。

【0025】前記管状フィルムの大きさは、厚さ $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度、内径 800mm 、幅 1000mm 程度までである。この中で使用目的により適宜選ぶことになるが、これらの大きさの無端管状フィルムは、後述の遠心成型法であれば、回転金属ドラムの大きさを変えることによって、精度良く容易に製造もできる。

【0026】次に、本発明の半導電性管状ポリアミドイミドフィルム（以下半導電PAIフィルム呼ぶ）の製造（成型）について、遠心成型法を例示して説明する。この遠心成型法は、所定濃度のCB粉体を含有し所定溶液粘度を有するPAI溶液の所定量を回転する金属ドラム内に、注入→全面均一流延→加熱乾燥して無端の半導電PAIフィルムに成型する方法であるが、その時の各条件は次の通り例示できる。

【0027】まず、成型原液に関し、PAI樹脂溶液に混合するCB粉体量は、固形分に対して約 $5 \sim 20$ 重量%（例えば導電性指標 $50 \sim 150$ 、揮発分 $0.1 \sim 2$ 、pH $3 \sim 8$ 、N₂（吸着）比表面積 $75 \sim 130$ 程度のCB粉体を使用した場合）で、その時の溶液粘度としては約 $0.5 \sim 5.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。この混合量が前記体積抵抗率 $10^2 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ に相当し、自由に得られるものである。尚、CB粉体の混合においては、まず羽根突きの攪拌機にて予備的混合を行い、これ

を更にポールミル機でもって回転混合を行う方法を探るのが良い。より均一に分散混合ができる、成型原液のより安定した貯蔵安定性を得る点でも好ましいからである。この時に気泡の混入を抑制し、より分散し易くする為に、フッ素系の界面活性剤を微量添加するのも良い。

【0028】そして成型に関し、回転する金属ドラムであるが、これは内面鏡面仕上げされた金属ドラムを4個（二個でも良い）の回転ローラに載置し、該ローラの回転により間接回転させる方式を探るのが良い。ここで該金属ドラムの大きさ（幅、内径）は、所望する半導電PAIフィルムの大きさと対応して決められるが、遠心成型法で成型可能な大きさは、前記するように幅 1000 mm 、内径 800 mm 程度であるので、これに対応すると幅 1100 mm 、内径 800 mm までである。

【0029】又、回転速度であるが、金属ドラムを遠心力が作用する速度で回転する場合と実質的に遠心力が作用しない速度で回転する場合（無遠心成型法と呼ぶ）で異なる。一般に遠心成型と言えば、前者の場合であるが、ここでは後者の無遠心成型法でも別の手段を付加することにより成型することができる。特に後者の場合は、溶液粘度が高いか、大サイズの半導電PAIフィルムを成型するのに有効である。尚、遠心成型か無遠心成型かの回転速度の目安は、一般的には、角速度で 10 rad/s を境界とするが、他の条件もあるので、具体的には予備テストにより事前に決めておくのが良い。

【0030】ところで、前記無遠心成型法での別の付加手段と言うのは、成型原液を次のような方法にて噴霧供給し加熱乾燥する方法である。つまり金属ドラム内に、左右動と挿脱自在機構を有してなる横長の一本のスリット状ノズルが、金属ドラムの内面と（一定の間隔をもって）対峙して配置されている。更に該ノズルには、成型原液供給用と圧空供給用のフレキシブルパイプが繋がれ、ノズル先端で両者が合流し該成型原液が噴霧状で吐出されるようになっている。成型原液の所定量（所望する厚さ半導電PAIフィルムの厚が得られるのに相当する量）が、噴霧状で供給され、流延塗布の状態にあるので、遠心成型のように流延の為に金属ドラムの高速回転は必要でないと言うことになる。該ノズルの水平左動又は水平右動の速度に合わせて、金属ドラムを（ゆっくりと）回転すれば、該原液は自ずと所定の厚さで全面均一に塗布された状態になる。そのまま回転を続けて加熱すれば良いことになる。尚、成型原液が該ノズルから圧空でもって強制的に吐出されるので、その原液粘度は高くても良いし、高速回転をしないので、金属ドラムに回転ブレの心配はないことから、より大サイズの金属ドラムが使用でき、その結果より大サイズの半導電PAIフィルムが成型できると言うものである。

【0031】そして、加熱乾燥であるが、基本的には有機溶媒を蒸発除去する工程であり、成型原液が均一に流延された後で、引き続き行われる。従って、その条件は

主として温度と時間であるが、温度は、少なくともその有機溶媒が持つ沸点よりも高く設定されるが、必要以上に高くするのは、電気抵抗のバラツキや物性の低下を招くことがあり好ましくない為、一般には、その有機溶媒が持つ沸点よりも30～100℃程度を限界とするのが良い。又、時間については、成型原液の有機溶媒濃度によるが、一般に無遠心成型の方が短くて良い。これは前記するように、遠心成型よりもより高濃度の成型原液が使えるからである。尚、加熱乾燥は、一般に、金属ドラムを外部から加熱（例えば遠赤外線ヒータにより）することで行うが、該ドラム内からも加熱する場合もある。

【0032】前記の通り成型が終了したら、回転を持続しつつ常温に冷却されて、金属ドラム内面に付着している半導電PAIフィルムが剥離される。電気抵抗特性、機械的物性等がチェックされて製品となるが、この製品とする前に、取り出した該フィルムを、別途後熱風乾燥する場合もある。これは基本的には有機溶媒が完全に除去されていない場合とか、イミド化が完全に終了していない場合に行うが、その他に、より電気抵抗に安定性が増すとか、機械的物性も安定し若干良化することもあるからである。尚、後熱風乾燥は、該フィルムをそのまま熱風乾燥機に入れて加熱するよりも、円形の金属金型に嵌着してこれを熱風乾燥機に入れるのが良い。これは形状維持（特に縦方向-内径）の為に好ましいからである。

【0033】尚、以上に説明する半導電性管状PAIフィルムは、単層に限って説明したが、例えばこれに離型性を付与する為にフッ素樹脂層を積層するとか、他のポリイミド層、PAI樹脂層を積層する等、多層とする事を避けるものではない。

【0034】前記の通り製造された半導電PAIフィルムは、所定サイズにカットされ、そのまま一つの部材として有効に使用されるが、ベルト状で使用する場合には、円滑に回転させる為に、一般に蛇行防止手段が採られる。具体的には、該フィルムの内面両端縁部に帯状の弾性部材を使ったリブを密着固定するとか、両縁端面に当接部材を設けるといった方法である。

【0035】

【実施例】以下比較例と共に、実施例によって更に詳述する。尚、貯蔵安定性、体積抵抗率、耐屈曲性、寸法安定性は次のようにして測定した。

●貯蔵安定性

成型原液に付き、堀場製作所（株）製LA-910「レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置」を使って配合直後、1日放置後、2日放置後、3日放置後のカーボン粒度分布を計測した。

●体積抵抗率（R_v）

サンプルに付き、三菱化学株式会社製の抵抗測定器“ハイレスタIP・HRプローブ”を使って、その幅方向に等ピッチで5ヶ所と縦（周）方向に8ヶ所の合計40ヶ

所を500V印加し、10秒後に測定した。

【0036】●（ストレスクラック）

長さ100mm×幅15mmの短冊サンプルに付き、株式会社東洋精機製の屈曲疲労試験機MIT-D型を使って、荷重250g、ペント角135°にて折り曲げ破断する屈曲回数を測定した。

●寸法安定性

ベルトサンプルに付き、これを10℃、RH40%及び40℃、RH90%の環境下に24時間放置した時のベルトの周長変化を測定した。

【0037】合成例1

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた2リットル四つ口フラスコに酸成分としてトリメリット酸無水物192.1g（1.0モル）とイソシアネート成分としてナフタレン-2,6-ジイソシアネート105.2g（0.50モル）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート127.7g（0.51モル）、N-メチル-2-ピロリドン903.1gを仕込み、120℃まで昇温し、約5時間反応させて数平均分子量27,000のPAI樹脂溶液を得た。得られたPAIの繰り返し単位比は、式（I）／式（IV）=50/50であった。このPAI樹脂溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈して粘度7.0Pa·s、不揮発分21.5%のPAI樹脂溶液を得た。

【0038】合成例2

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた2リットル四つ口フラスコに酸成分としてトリメリット酸無水物197.9g（1.03モル）、イソシアネート成分として3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート169.2g（0.64モル）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート115.1g（0.46モル）、N-メチル-2-ピロリドン895.5gを仕込み、130℃まで昇温し、約4時間反応させて数平均分子量31,000のPAI樹脂溶液を得た。得られたPAIの繰り返し単位比は、式（I）／式（IV）=58/42であった。このPAI樹脂溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈しての、粘度8.0Pa·s、不揮発分22.1%のPAI樹脂溶液を得た。

【0039】合成例3

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた2リットル四つ口フラスコに酸成分としてトリメリット酸無水物197.9g（1.03モル）とイソシアネート成分として3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート74.0g（0.28モル）、ナフタレン-2,6-ジイソシアネート58.9g（0.28モル）、4,4'-ジフェニルメタンイソシアネート135.2g（0.54モル）、N-メチル-2-ピロリドン946.1gを仕込み、140℃まで昇温し、約4時間反応させて数平均分子量37,000のPAI樹脂溶液を得た。得られたPAIの繰り返し単位比は、式

(I) /式 (IV) = 51 / 49 であった。このPAI樹脂溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈して粘度14.0 Pa·s、不揮発分20.5%のPAI樹脂溶液を得た。

【0040】合成例4

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた2リットル四つ口フラスコに酸成分としてトリメリット酸無水物197.9 g (1.03モル)、イソシアネート成分として3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート211.4 g (80モル%)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50.1 g (20モル%)、N-メチル-2-ピロリドン1071.9 gを仕込み、120℃まで昇温し、約3時間反応させて数平均分子量24,000のPAI樹脂溶液を得た。得られたPAIの繰り返し単位比は、式(I) / 式(IV) = 80 / 20 であった。このPAI樹脂溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈して粘度5.5 Pa·s、不揮発分21.0%のPAI樹脂溶液を得た。

【0041】合成例5 (比較合成例)

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた2リットル四つ口フラスコに酸成分としてのトリメリット酸無水物192.0 g (1.00モル)、イソシアネート成分としての4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート252.8 g (1.01モル)及びN-メチル-2-ピロリドン826.1 gを仕込み、130℃まで昇温し、4時間反応させて数平均分子量27,000のPAI樹脂溶液を得た。このPAI樹脂溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈して粘度3.6 Pa·s、不揮発分25.1%のPAI樹脂溶液を得た。

【0042】(実施例1) 上記合成例1で得たPAI樹脂溶液1kgを採取し、これにN-メチル-ピロリドン317.0 gと導電指標44.3 (N₂比表面積240 m²/g, DBP吸油量400 cm³/100 g, 挥発分16%)のCB粉体26.9 g (固形分に対してほぼ12.5重量%)と全量に対して分散助剤(フッ素系界面活性剤)50 ppmとを羽根付き攪拌機の容器中に添加し、これによってまず予備混合をし、次にこれをボルミル混合機に移し換えて本格混合した。得られた成型原液の固形分濃度は18.0重量%で溶液粘度は1.3 Pa·sであった。更に、この成型原液222.2 gを採取し、本文中で説明する成形装置により次の条件で成形し無端管状フィルムを得た。金属ドラムとして内面鏡

面仕上げの内径171.5 mmΦ、幅550 mmを使い、まず常温で6 rad/sの角速度でゆっくりと回転し該原液を左右動する幅50 mmの供給ノズル(スリット)から該ドラム内面に向かって液状での供給を開始した。該ノズルは回転に同調して右から左に移動し、所定塗布厚になったら噴射を停止した。そして遠赤外線ヒータでの加熱を開始し昇温と共に回転速度を上げ100℃(該ドラム内温度)に到達したら角速度を10 rad/sにして120分間加熱した。更に260℃まで昇温してその温度で30分間加熱した。この加熱の間は、吸排ノズルを使って蒸発する溶媒を積極的に系外へ排出除去した。加熱を停止し常温に冷却して、該ドラムから剥離しPAI管状フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは、100±3 μm以内にあり、前記により測定した各種特性値は表1、2に示した。

【0043】(実施例2) 合成例2で得たPAI樹脂溶液を用いる事以外は実施例1と同様条件で調整し、固形分濃度が18.0重量%、溶液粘度が1.4 Pa·sの成型原液及びPAI管状フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは、100±3 μm以内にあり、前記により測定した各種特性値は表1、2に示した。

【0044】(実施例3) 合成例3で得たPAI樹脂溶液を用いる事以外は実施例1と同様条件で調整し、固形分濃度が18.0重量%、溶液粘度が1.6 Pa·sの成型原液及びPAI管状フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは、100±3 μm以内にあり、前記により測定した各種特性値は表1、2に示した。

【0045】(実施例4) 合成例4で得たPAI樹脂溶液を用いる事以外は実施例1と同様条件で調整し、固形分濃度が18.0重量%、溶液粘度が1.3 Pa·sの成型原液及びPAI管状フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは、100±3 μm以内にあり、前記により測定した各種特性値は表1、2に示した。

【0046】(比較例1) 比較合成例5で得たPAI樹脂溶液を用いる事以外は実施例1と同様条件で調整し、固形分濃度が18.0重量%、溶液粘度が1.1 Pa·sの成型原液及びPAI管状フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは、100±3 μm以内にあり、前記により測定した各種特性値は表1、2に示した。

【0047】

【表1】

表 1. カーボン平均粒度(成型原液)の経時変化

	成型原液のカーボン平均粒度(μm)			
	配合直後	1日放置後	2日放置後	3日放置後
実施例 1	0.261	0.257	0.266	0.270
実施例 2	0.260	0.265	0.273	0.261
実施例 3	0.258	0.263	0.267	0.263
実施例 4	0.303	0.332	0.396	0.477
比較例 1	0.255	0.258	0.265	0.260

【0048】

【表2】
表 2. 管状PAIフィルムの特性

	寸法変化率(%)	ストレスクラック(回)	体積抵抗率(Ω・cm)
実施例 1	0.16	328	1.00～4.44×10 ¹⁰
実施例 2	0.15	399	1.02～3.28×10 ¹⁰
実施例 3	0.17	343	1.85～5.02×10 ¹⁰
実施例 4	0.12	169	1.12～8.47×10 ¹⁰
比較例 1	0.37	220	1.03～4.10×10 ¹⁰

【0049】

【発明の効果】本発明は前記の通り構成されているので次のような効果を奏する。特にPAI管状フィルムとして欠点とされていた寸法安定性とストレスクラック性が大幅に改善されるようになった。

【0050】またCB粉体を含有するPAI成型原液と

しての貯蔵安定性(ポットライフ)も改善され、より生産管理しやすく、製造(成型)時間もより短縮されるようになった。前記改善ができたので、例えば画像形成装置(例えばフルカラー複写機)の転写ベルト用部材として実用できるレベルになってきた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
G 03 G 15/00
15/16
// B 29 K 7:00
79:00
B 29 L 23:00

識別記号
550

F I
G 03 G 15/00
15/16
B 29 K 7:00
79:00
B 29 L 23:00

テマコード(参考)
550 4 J 043

F ターク(参考) 2H171 FA07 FA10 FA15 FA22 FA24
FA25 FA26 FA30 GA15 GA25
PA03 PA09 PA14 QA24 QA27
QA29 QC05 QC13 QC14 SA32
TA17 TB13 UA03 UA07 UA10
UA19 UA23 XA03 XA15
2H200 FA02 FA13 FA18 FA19 JB07
JB25 JB45 JB46 JC04 JC15
JC16 LC03 MA04 MA14 MA17
MA20 MB04 MC04 MC20
4F071 AA60 AA60X AB03 AE15
AE16 AF37 AF37Y AF54
AF54Y AH16 AH19 BA02
BB13 BC01 BC05
4F205 AA40 AB18 AE03 AG01 AG08
AG16 AH33 AR12 AR17 AR20
4J002 CM041 DA036 FD106 FD116
GQ00 HA03
4J043 PA01 PA02 PA04 QB15 QB26
QB31 QB32 QB33 QB58 RA05
RA34 SA06 SA11 SA43 SA61
SB01 SB02 SB03 TA12 TA13
TA14 TA21 TA22 TA31 TA47
TB01 TB02 TB03 UA041
UA122 UA131 UA132 UA662
UA672 UB011 UB021 UB121
UB322 UB352 VA021 VA022
VA062 XA03 XA16 XA19
ZA12 ZA44 ZB11 ZB47